

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

ABSTRACT OF THE INVENTION

The invention refers to the treatment of a current by-product coming from the co-production of styrene and of an oxide alkylene, such as an oxide of propylene passing through via the hydroxide of ethylbenzene, including such treatment hydrogenation of acetophenone to prepare methylbenzylalcohol

# CASE FILE COPY

- Wednesday, March 17, 2004 11:28:36AM - Page 1 / 1

(C)QUESTEL-ORBIT

1/1 PLUSPAT

**Titles**

Original Title *(A1) MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE COPRODUCCION DE ESTIRE-NO Y DE UN OXIDO DE ALQUI.*

**Publication information**

Patent Number *ES461521 A1 19780616 [ES-461521]*

Publication Stage *(A1) Patent*

**Patent assignee**

Patent assignee *(A1) ATLANTIC RICHFIELD CO (US)*

**Priority information**

Priority Details *US71576976 19760819 [1976US-0715769]*

**Application information**

Application Data *ES46152177 19770810 [1977ES-0461521]*

**Classification Codes**

International Class. *(A1) C07C*

**Update Code**

Update Code *2000-08*

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

15 ABR. 1978

**CONCEDIDA**

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
4615.41		
(13) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORITYDES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	715.769	19.8.1976	estadounidense
(47) FECHA DE PUBLICIDAD		(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		COFC	
(54) TITULO DE LA INVENCION			
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE COPRODUCCION DE ESTIRENO Y DE UN OXIDO DE ALQUILENO INFERIOR.			
(71) SOLICITANTE (S)			
ATLANTIC RICHFIELD COMPANY.			
(72) DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
Arco Placa, 515 S. Flower Street, LOS ANGELES, California, EE.UU.			
(73) INVENTOR (S)			
HAROLD SHALIT Y JAMES E. CONNOR, ambos de nacionalidad estadounidense.			
(74) TITULAR (S)			
El mismo solicitante.			
(75) REPRESENTANTE			
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.			

AMBITO DEL INVENTO

1        El invento se refiere al tratamiento de una corriente del subproducto procedente de la coproducción de estireno y de un óxido de alquíleno, tal como óxido de propileno pasando por la vía del hidróxido de etilbenceno, incluyendo dicho 5 tratamiento la hidrogenación de la acetofenona para preparar metilbencilalcohol.

TECNICA ANTERIOR

En la patente a nombre de Grane y Socios número 3.927.120 se describe la hidrogenación de una corriente que 10 contiene acetofenona sobre un catalizador constituido por cobre sobre óxido de cinc. En la patente de Grane y Socios número 3.927.121 se describe el perfeccionamiento que consiste en utilizar un solvente aromático para mejorar esta reacción. El Ejemplo 34 de la patente a nombre de Kollar nº 3.351.635 15 describe la preparación de hidroperóxido de etilbenceno, su utilización para preparar óxido de propileno y la preparación del estireno mediante la deshidratación de un alcohol derivado de este procedimiento. En la patente a nombre de Skinner y Socios nº 3.658.928, se describe uno de los varios métodos posibles para la preparación del estireno mediante deshidratación 20 del metilbencilalcohol, siendo adecuado este método de Skinner y Socios para cualquier procedimiento de coproducción de estireno y óxido de propileno.

La coproducción de estireno y de óxido de propileno 25 puede describirse como un proceso general que consiste en: oxidar el etilbenceno en una corriente que contiene una concentración útil de hidroperóxido de etilbenceno; hacer reaccionar el propileno con el hidroperóxido de etilbenceno para preparar óxido de propileno y metilbencilalcohol contaminado con subproductos que incluyen acetofenona; hidrogenar una corriente de 30

1 subproducto de acetofenona para obtener una corriente de metilbencilalcohol; deshidratar esta corriente de metilbencilalcohol (derivado de la acetofenona) para formar vapor y estireno; y recuperar el óxido de propileno y el estireno como principales coproductos del procedimiento general. Varias modificaciones de esta coproducción de estireno y óxido de propileno han sido llevadas a la práctica de manera industrial en varias partes del mundo durante un período de varios años. Durante más de una decada se ha producido una demanda creciente de polioles derivados del óxido de propileno, lo que ha promovido una investigación continua relacionada con métodos de preparación del óxido de propileno. Como se explica en la patente a nombre de Skinner y Socios nº3.658.928, se ha producido igualmente un crecimiento en la demanda de estireno, que puede prepararse por deshidratación del metilbencilalcohol. Durante varios años se ha efectuado una coproducción comercial de estireno y óxido de propileno, como coproductos de un procedimiento que implica la oxidación del etilbenceno en hidroperóxido de etilbenceno. Una de las fases más complicadas de este proceso se refiere a la hidrogenación de una corriente de subproducto que contiene acetofenona para preparar metilbencilalcohol.

Los costes de explotación reales han superado a veces de manera importante las previsiones relacionadas con la fase de hidrogenación de la acetofenona. Se han utilizado a veces corrientes de catalizador pastoso. Los cálculos de ingeniería relacionados con la utilización del método de cualquiera de las patentes a nombre de Grane y Socios para la hidrogenación de la acetofenona indican que la velocidad de desactivación del catalizador es suficientemente rápida para justifi-

1 car la inversión de capital suplementaria que es necesaria pa  
ra utilizar recipientes de reacción basculantes, con el obje  
to de reducir al mínimo el tiempo de paralización que se pro  
duce durante el cambio de capa de catalizador para la reacción  
5 de hidrogenación de la acetofenona.

Debido a que se han invertido millones de dólares  
cada década en el cambio del catalizador de una instalación,  
se han producido incentivos continuos para realizar mejoras  
suplementarias en la hidrogenación de la acetofenona en metil  
10 bencilalcohol. A pesar de los incentivos continuos, los pro  
blemas de las velocidades perjudicialmente elevadas de desac  
tivación del catalizador de hidrogenación, no han dejado de  
preocupar a los ingenieros relacionados con la hidrogenación  
de la acetofenona como parte de un proceso general de copro  
15 ducción del óxido de propileno y del estireno.

RESUMEN DEL INVENTO

De acuerdo con el presente invento se coproducen  
óxido de propileno y estireno en un proceso general en el cual  
la corriente del subproducto que contiene acetofenona se some  
20 te a extracción con una solución acuosa de hidróxido de sodio  
o de material inorgánico alcalino de reacción equivalente,  
para eliminar de dicha corriente una pequeña cantidad que con  
siste en aquellos componentes orgánicos extraídos preferencial  
mente por dicha solución alcalina acuosa y para dejar una  
25 corriente de refinado principal que contiene sustancialmente  
toda dicha acetofenona. Esta corriente de refinado se lava o  
se extrae con agua para retirar por lo menos una parte de los  
componentes inorgánicos introducidos por la extracción alcali  
na acuosa. La corriente así lavada que contiene acetofenona  
30 es conducida a la capa de catalizador y se hidrogena utilizan

1 do métodos del tipo descrito en las dos patentes a nombre de  
Grane y Socios mencionadas más arriba. La velocidad de desac-  
tivación del catalizador es notablemente inferior a la veloci-  
dad de desactivación del catalizador que se obtiene en ausen-  
5 cia de dichas operaciones de extracción alcalina acuosa y de  
lavado.

El invento se explica más claramente en los siguien-  
tes modos de realización ilustrativos.

DESCRIPCION DE ALGUNOS MODOS DE REALIZACION

10 Por medio de una serie de experimentos, se han reco-  
gido datos para clarificar las relaciones pertinentes con el  
presente invento, el cual puede entenderse a la luz de esta  
información sin que se limite a los detalles de algunos de los  
ensayos.

15 Ejemplo 1

Una corriente de subproducto procedente de una ins-  
talación de coproducción de estireno y de óxido de propileno  
ha sido diluida con etilbenceno suplementario para obtener  
una materia prima que ha sido analizada, presentando la si-  
20 guiente composición:

	<u>Porcentaje en peso</u>
acetofenona	37
etilbenceno	43
metilbencilalcohol	17
25       diversas impurezas	<u>3</u>
	100

Se observará que la relación entre acetofenona e im-  
purezas es tan solo ligeramente superior a 12/1, y que exis-  
ten más de 20 compuestos entre estas impurezas. Algunos pro-  
30 yectos de hidrogenación de la acetofenona conducen a la forma

1 cién de un producto que contiene aproximadamente 30% de metilbencilalcohol y 70% de acetofenona. Estos proyectos no tienen relación con el presente invento porque la mezcla de 30% de metilbencilalcohol y 70% de acetofenona no es una corriente de producto sino una parte de la corriente de materia prima. Estos 30% de MBA en la materia prima constituida por AP pueden ser atribuidos al hecho de que la materia prima es un subproducto de la coproducción del óxido de propileno y del estireno. La operación general es una operación en la cual se oxida el etilbenceno en hidroperóxido de etilbenceno, el cual se hace reaccionar catalíticamente con propileno para formar óxido de propileno, y el estireno (derivado de la deshidratación de las corrientes de araalconol) así como el óxido de propileno se recuperan separadamente de la operación de coproducción.

10 15 Esta materia prima y los vapores, mezclados con hidrógeno, se vaporizaron y se condujeron a través de una zona catalítica. El aparato experimental incluía un recipiente de reacción catalítica dotado de una cámara vertical cilíndrica de aproximadamente 25,4 mm de alto (10 pulgadas) y aproximadamente 22,2 mm de diámetro (7/8 pulgada) llena con gránulos cilíndricos, incluyendo una capa de gránulos de catalizador entre unas capas superior e inferior de gránulos inertes. La mezcla de reacción se condujo a través de la capa de catalizador a una velocidad espacial de 2 volúmenes de líquido de materia prima por cada volumen de catalizador, por hora. La hidrogenación de la acetofenona se efectuó a 80 atmósferas (aproximadamente 1200 libras/pulgada<sup>2</sup>) manteniendo una relación molar unitaria entre hidrógeno y materia prima de aproximadamente 2. De este modo existía aproximadamente un 500% de exceso de hidrógeno con relación a los requisitos estequiomé

20 25 30

1 tricos. La reacción se efectuó durante un período de aproximadamente 34 horas para facilitar un índice de velocidad de desactivación de catalizador. Se mantuvo la temperatura en una gama incluida entre 90°C y 150°C aproximadamente, y conveniente 5 mente entre 116°C y 138°C aproximadamente, gama que se describe igualmente como siendo de aproximadamente 127° más o menos 11°C. Las partículas de catalizador eran partículas de colebre sobre óxido de cinc descritas como partículas de catalizador C611 en las patentes a nombre de Grane y Socios. Si no 10 se indica ninguna otra temperatura, se recomienda la temperatura de 127°C aproximadamente.

En una operación de control, la materia prima sin purificación ha sido hidrogenada para producir metilbencilacoh<sub>2</sub> con una selectividad de 99% a las 2 horas, y una selec<sub>15</sub> tividad de 92% a las 34 horas. La reducción de 7% de la selec<sub>20</sub> tividad durante el período marginal de 32 horas indicaba una velocidad de desactivación del catalizador tan rápida que daba lugar a un coste notable de sustitución del catalizador durante cada década de funcionamiento.

De acuerdo con el presente invento, se hizo la extracción de la materia prima con una solución acuosa de hidróxido de sodio (relación molar de 8 aproximadamente o de 25% en peso) utilizando aproximadamente 3 ml de agente de extracción por cada 100 ml de materia prima en un embudo separador y agitando la mezcla durante 5 minutos antes de descargar el líquido extraido del refinado. Esta fase de extracción se repetió hasta utilizar un 6% del agente de extracción. El refinado extraido se lavó dos veces con agua utilizando 3% en volume, y el agua ayudó a eliminar los componentes inorgánicos de 30 la materia prima. Se repitieron las operaciones con el embudo

1 de separación y de agitación durante 5 minutos. De este modo,  
la extracción acuosa alcalina eliminó aquellos componentes  
preferencialmente solubles en el agente de extracción. El la  
vado con agua ayudó a eliminar los componentes inorgánicos,  
5 (es decir, hidróxido de sodio) introducidos por la fase de ex  
tracción. Sustancialmente la totalidad de la acetofenona se  
retuvo en la materia prima durante estas cuatro fases de ex  
tracción con 3% en volumen de sistema acuoso. La acetofenona  
y el metilbencil (igualmente conocido bajo el nombre de alfa-  
10 metilbencilalcohol y como fenilmetilcarbinol, así como 1-feniletanol) presentan solubilidades muy ligeras aunque medibles  
en agua y en sistemas alcalinos acuosos. Por tanto, no exis  
ten excesivos peligros de pérdida del producto deseado en ra  
zón del contacto con cantidades controladas de sistemas acuo  
sos. Si el mezclado llega a ser tan íntimo como el que se ob  
tiene después de 5 minutos de agitación enérgica en un embudo  
de separación, la cantidad total de sistemas acuosos (varias  
fases de extracción más las sucesivas fases de lavado) estará  
15 incluida en la gama de 3% a 30% aproximadamente del volumen de  
la materia prima, con lo cual sustancialmente toda la acetofe  
nona y todo el metilbencilalcohol se mantienen en el refinado.  
Si se utilizan una menor turbulencia y/o tiempos de mezclado  
más cortos, se mantendrá en el refinado sustancialmente la to  
talidad de la benzofenona y del metilbencilalcohol, utilizando  
20 un sistema algo más acuoso.  
25

El refinado extraído y lavado se somete al mismo  
tratamiento de hidrogenación catalítica que se describe para  
el Control A. Después de dos horas, la transformación de la  
acetofenona ha sido del 99,5%, y después de 34 horas esta trans  
30 formación ha sido del 98,5% y, por tanto, la pérdida de trans

1 formación ha sido del 1%, es decir aproximadamente la séptima  
parte de la pérdida que se observa en ausencia de dicha puri-  
fación extractiva de la materia prima. Este dato permite es-  
tablecer que la velocidad de desactivación del catalizador se  
5 reduce ventajosamente cuando se emplea dicha purificación ex-  
tractiva de la materia prima.

Ejemplo 2

Una corriente de subproducto que contiene acetofeno-  
na en una instalación de coproducción de estireno y de óxido  
10 de propileno, se conduce a través de ocho zonas agitadas de  
un movimiento alternativo, en presencia de un agente de ex-  
tracción acuoso y con eliminación centrífuga del agente de  
extracción acuoso. El primer tratamiento se hace con 2% de una  
solución de hidróxido de sodio con una relación molar 9, y la  
15 tercera fase se hace con 2% de una solución de carbonato de  
sodio de relación molar 4, mientras que la quinta y la sépti-  
ma fases se hacen con 4% de agua desionizada. El refinado se  
conduce a un recipiente de reacción de hidrogenación y se tra-  
ta con hidrógeno mientras circula a través de una capa de par-  
20 tículas de catalizador (cobre soportado por una matriz de óxi-  
do de cinc) inicialmente a una temperatura de aproximadamente  
116°C, elevándose la temperatura de manera intermitente hasta  
138°C durante un período de cuatro meses, indicando así una  
velocidad de desactivación del catalizador aceptable, y conser-  
25 vando un elevado grado de transformación en MBA.

Ejemplo 3

Se utilizan la corriente de reacción y las fases de  
extracción del ejemplo 2 para obtener un refinado que se con-  
duce a través de una capa de catalizador constituido por cobre  
30 sobre óxido de cinc, que se mantiene bajo una presión de 40

1 atmósferas aproximadamente, y con una relación molar entre hi  
drógeno y materia prima de 2 aproximadamente. El rendimiento  
de metilbencinalcohol permanece sustancialmente cuantioso du  
rante un período de más de tres meses, lo que demuestra una  
5 velocidad aceptable de desactivación del catalizador. El ex  
tracto acuoso se extrae con diez volúmenes de hexano normal  
conduciendo a la recuperación de una fracción orgánica que in  
cluye benzaldehido. Se observará particularmente que se recu  
pera la mayor parte del hidróxido de sodio, demostrando así  
10 que el procedimiento no es principalmente una extracción de áci  
dos orgánicos. El componente inorgánico puede ser una sal de  
sodio, tal como carbonato de sodio o fosfato de trisodio, o  
un álcali tal como hidróxido de litio o hidróxido de potasio.  
La concentración de los componentes inorgánicos que imparten  
15 a la solución acuosa un pH alcalino debe ser suficientemente  
importante para facilitar dicho pH alcalino, y suficientemente  
reducida para mantener el estado líquido del sistema acuoso.  
La concentración ponderal de los componentes inorgánicos está  
convenientemente situada en la gama de 5% a 25%.

20 Ejemplo 4

Por medio de una serie de ensayos se ha establecido  
que la gama de temperaturas de hidrogenación debe estar inclui  
da entre 90°C y 150°C, y que la velocidad espacial debe estar  
incluida en una gama de 0,2 a 10 LHSV (velocidad espacial hora  
25 ria del líquido). Una gama de temperatura de 113 a 138°C pre  
senta algunas ventajas importantes, y se expresa a veces esta  
gama bajo la forma: 125,5  $\pm$  12,5°C. Una velocidad espacial  
de 1,25  $\pm$  0,75 (en variante 0,5 a 2) LHSV presenta ventajas  
importantes.

30 La presión debe mantenerse en el recipiente de reac

1 cién en la gama de 6 a 150 atmósferas aproximadamente y conveniente  
nientemente entre 50 y 120 atmósferas aproximadamente.

La relación atómica unitaria entre átomos de cinc y  
átomos de cobre en el catalizador debe estar incluida en la  
5 gama de 2 a 8, y convenientemente de 2 a 3. La densidad aparente  
de las partículas de catalizador es aproximadamente de  
1,28 Kg/dm<sup>3</sup> y, por tanto, esta densidad es sustancialmente  
más elevada que la densidad de la mayoría de las partículas  
de catalizador, aunque representa solamente una fracción de  
10 la densidad del óxido de cobre o del óxido de cinc.

La reacción molar entre hidrógeno y acetofenona debe  
estar incluida en la gama de 1:1 a 30:1 y convenientemente en  
la gama de 2:1 a 5:1. La descripciones de la técnica anterior  
relacionadas con catalizadores de óxido de cobre-óxido de cinc  
15 facilitan una variedad de catalizadores en tabletas adecuados  
para ser utilizados en el nuevo método que emplea dicho cata  
lizador en el presente invento. Un catalizador adecuado puede  
prepararse mezclando una solución acuosa de acetato de cobre  
y acetato de cinc y tratando la solución mezclada con dióxido  
20 de carbono bajo una presión de varias atmósferas para formar  
una suspensión de un sol acuoso de carbonatos de cinc y de co  
bre mezclados. Las concentraciones de la solución se controlan  
de tal manera que la relación atómica entre cinc y cobre sea  
aproximadamente de 3:1 en el sol. El sol se lava con agua para  
25 minimizar el arrastre de los iones acetato. El sol lavado se  
seca por pulverización con el fin de proporcionar un polvo que  
consiste en los óxidos de cinc y cobre mezclados con una rela  
ción atómica de 3:1. Este polvo se somete a una compresión en  
una máquina de preparación de tabletas para obtener las table  
30 tas deseadas. Las tabletas se activan con calor en una corrien

1 te de nitrógeno calentado hasta aproximadamente 200°C, y a  
continuación a aproximadamente 200°C por medio de una corrien  
te de gas que incluye hidrógeno.

5 Pueden realizarse varias modificaciones del invento  
sin alejarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En resumen, la presente patente de invención que se  
solicita deberá recaer en las siguientes

REIVINDICACIONES

10 1. Mejoras introducidas en un método de coproduc  
ción de estireno y de un óxido de alquíleno inferior, en el  
cual una corriente de etilbenceno se oxida en hidroperóxido  
de etilbenceno, dicho hidroperóxido de etilbenceno se utiliza  
para reaccionar con una olefina para preparar una corriente  
de un óxido de alquíleno inferior, una corriente que contiene  
15 metilbencilalcohol se hace pasar a través de una zona de des  
hidratación para preparar vapor y estireno, una corriente de  
acetofenona que contiene varias impurezas constituye un sub  
producto, una corriente conteniendo metilbencilalcohol se pre  
para mediante hidrogenación de una corriente que contiene ace  
20 tofenona haciendo pasar dicha corriente conteniendo acetofeno  
na conjuntamente con hidrógeno sobre una capa de partículas de  
catalizador que consiste en óxido de cinc que soporta cantida  
des catalíticas de cobre a una temperatura superior a la tem  
peratura ambiente y una presión superior a la presión atmosférica  
25 rica, dicho estireno y dicho óxido de alquíleno inferior se  
recuperan por separado como coproductos de la operación, estan  
do dichas mejoras caracterizadas porque consisten en:

someter dicha corriente que contiene acetofenona a  
una extracción mediante tratamiento con una pequeña cantidad  
de una solución acuosa, que incluye componentes inorgánicos

1 que imparten a dicha solución un pH alcalino, con el objeto  
de extraer de dicha corriente una cantidad menor de materiales orgánicos que consisten en aquellos componentes extraídos preferencialmente por dicha solución acuosa alcalina dejando  
5 un refinado principal que contiene sustancialmente toda la dicha acetofenona,

lavar la corriente de refinado así extraído con una pequeña cantidad de agua para eliminar una parte de los componentes inorgánicos introducidos por la extracción alcalina y  
10 eliminar los materiales extraídos selectivamente por el agua de lavado, y

15 someter la corriente así lavada, que contiene acetofenona a dicho tratamiento de hidrogenación sobre dicha capa de partículas de catalizador constituido por cobre sobre óxido de cinc, con el fin de preparar metilbencilalcohol, con lo cual la velocidad de desactivación del catalizador es inferior a la que se obtiene en ausencia de estas operaciones de extracción mediante solución alcalina acuosa y de lavado con agua.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente inorgánico es NaOH y la hidrogenación se realiza a 80 atmósferas aproximadamente, con una temperatura de 127°C aproximadamente, y a una velocidad espacial de aproximadamente 2 LHSV.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE COPRODUCCION DE ESTIRENO Y DE UN OXIDO DE ALQUILENO INFERIOR.

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 10 agosto 1.977

BERNARDO UNGRIA

5

p.p.  


10

15

20

25

30

